



化学研究グループ



グループリーダー
中尾 真一

【コアメンバー】

サブリーダー・副主席研究員	山口 隆志	研究員	段 淑紅
主席研究員	伊藤 直次	研究員	Firoz Alam Chowdhury
主席研究員	東井 隆行	研究員	山本 信
主任研究員	池田 健一	研究員	山田 秀尚
主任研究員	甲斐 照彦	研究員	渡部 毅
主任研究員	加藤 次裕	研究員	山崎 浩太
主任研究員	後藤 和也	研究員	斉藤 崇
主任研究員	余語 克則	研究員	藤木 淳平
		研究員	伊藤 史典

CO₂分離・回収技術の高度化・実用化、 及び水素エネルギー社会構築に向けた 無機膜、膜反応器開発への取り組み

1. CO₂分離・回収技術研究開発

CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) は、化石燃料の燃焼で発生した温室効果ガスであるCO₂を発電所や工場などの発生源から分離・回収し、回収したCO₂を地中や海底に貯留・隔離する技術である。

CCSコストの約6割程度は排出源からのCO₂回収に要すると試算されており、CCSの実用化促進にはCO₂分離・回収コストの低減が重要である。

RITE化学研究グループでは、CO₂分離・回収技術の研究開発を行っており、今までに化学吸収法、膜分離法、吸着法で世界をリードする研究開発成果を上げてきた。材料の開発に始まり、加工、システム検討までを一貫して研究開発していることが特徴である。

化学吸収法では、COCSプロジェクト (2004~2008年度) での高性能化学吸収液の開発成果を引き継ぎ、製鉄所高炉ガスを対象にした実証研究となるCOURSE50プロジェクト (2008~2012年度) に参加し、より高性能な新化学吸収液の開発に着手した。その結果、新化学吸収液の開発目標とした分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO₂を達成するとともに、吸収液からのCO₂回収温度を100℃以下で可能とする画期的な吸収液を見出すことに成功した。ここで開発された化学吸収液は、民間企業での採用が決定している。さらに、本年度から引き続きCOURSE50プロジェクトSTEP2 (2013~2017年度) に参加し、CO₂分離・回収コストをより一層低減する革新的な高性能化学吸収液の開発に取り組んでいる。

膜分離法では、H₂を含む高圧ガスからCO₂を選択的に分離・回収する分子ゲート膜で、IGCC等の高圧ガスから1,500円/t-CO₂でCO₂を回収することを目指している。 dendrimerを用いる新規な高分子系材料がCO₂/H₂分離に優れること



を見出し、この dendrimer と架橋型高分子材料の分離機能層を有する複合膜の開発を行っている。現在は、RITE と民間企業3社で技術研究組合を設立し、実用化を目指した分離膜、膜モジュール、膜分離システムを開発中である。最近では、ポリビニルアルコール (PVA) 系の膜材料の改良を進め、0.7MPa の加圧条件において、プロジェクトの目標性能を示す複合膜の開発に成功した。

吸着法では、これまでに蓄積した化学吸収法等のCO₂分離・回収技術をベースに、CO₂高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材の開発とプロセス評価技術の開発を実施中である。現在、固体吸収材を用いたCO₂分離・回収に適したより高性能な固体吸収材 (目標とする分離・回収エネルギー 1.5GJ/t-CO₂) を見出すべく研究開発に取り組んでいる。これまでに、RITE液をベースとして低温で脱離性能の良い固体吸収材を開発し、その実現可能性を検証中である。

以上のように、幅広い次世代の礎となる革新的な技術開発によりCO₂分離技術をリードし、かつ産業界が受け入れ可能な実用的な技術開発を進めている。

なお当グループは、ゼオライト分離膜によるCO₂分離技術、パラジウム膜によるH₂分離技術、膜・吸収ハイブリッド法によるCO₂分離技術、圧力を利用したプラスチック成型技術などの独自シーズ技術を有しており、その普及に努めている。その中で膜・吸収ハイブリッド法によるCO₂分離技術が民間企業に採用され、稼働している。

2. 化学吸収法によるCO₂分離・回収技術開発

化学吸収法は、ガス中のCO₂をアミン溶液からなる吸収液に化学的に吸収させた後、加熱することでCO₂を吸収液から分離・回収する技術であり、常圧で大規模に発生するガスからのCO₂分離に適している。我々は、10年以上、化学吸収法における最大の課題であるCO₂分離・回収コストを低減する高性能新吸収液の開発に取り組んできた。

2004年度から2008年度においては、「低品位廃熱を利用する二酸化炭素分離回収技術開発」プロジェクト (COCSプロジェクトと呼称) を企画推進し、それまで基準として使用されていたMEA (モノエタノールアミン) 吸収液のCO₂分離・回収エネルギーに対して、本プロジェクトで開発した吸収液は分離・回収エネルギーを大幅に低減した吸収液を開発することができた (図1)。

この開発成果は、製鉄所プロセスガスからのCO₂分離・回収を目的とした環境調和型製鉄プロセス技術開発プロジェクト (COURSE50、2008~2012年度) に引き継がれた。

本プロジェクトにおいては、目標とした吸収液の分離・回収エネルギー2.0GJ/t-CO₂を達成するとともに、これまで120℃を必要としていた吸収液からのCO₂回収温度を100℃以下で可能とする画期的な吸収液を見出し、開発することに成功した (図2)。COURSE50における高性能化学吸収液の開発成果については、民間企業での採用が決定した。

引き続き、本年度から環境調和型製鉄プロセス技術開発プロジェクトStep2 (COURSE50 Step2、2013~2017年度) に参加し、CO₂分離・回収コストをより一層低減する革新的な高性能化学吸収液の開発に取り組んでいる。

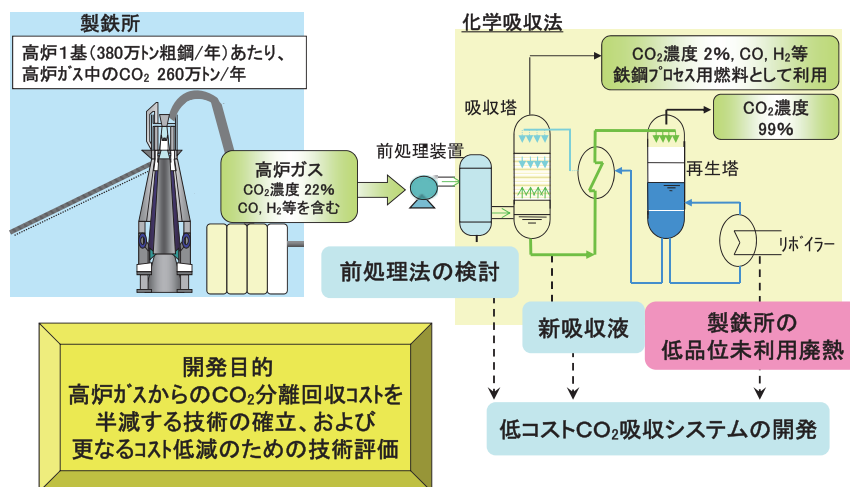


図1 低品位廃熱を利用するCO₂分離回収技術(COCS)概要

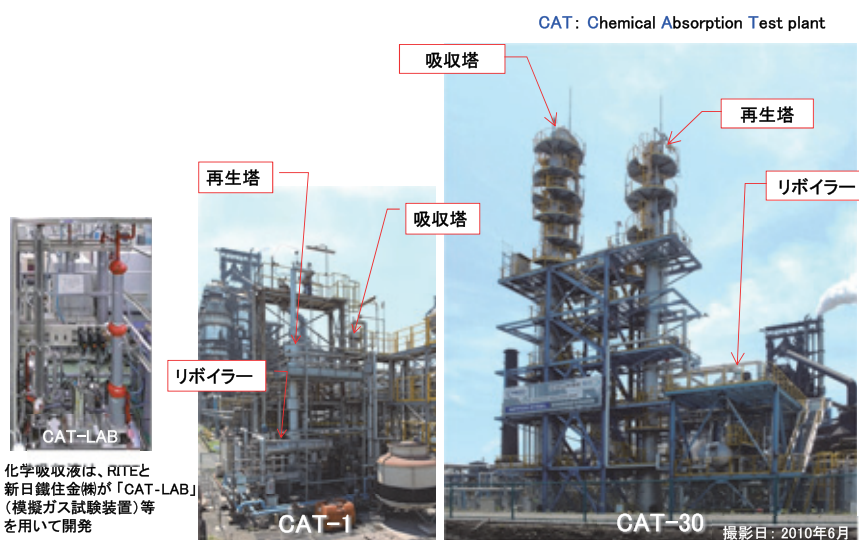


図2 試験設備の外観

また、これまでの吸収液開発で培った研究経験を基に、高压CO₂含有ガス（例えば、石炭ガス化ガス）からのCO₂分離・回収において、CO₂の吸収および放散性能に優れたアミン系化学吸収液を開発している。

本研究の目的は、処理ガスの持つ高い圧力エネルギーをCO₂の分離・回収および回収後のCO₂圧縮工程に有効利用することで、それらに要するエネルギーを大幅に低減することができる高性能な吸収液（高压再生型化学吸収液）の開発である。

現在開発中の高压再生型化学吸収液は、高いCO₂回収量、高い反応速度、および低いCO₂吸収熱を併せ持つ高性能な化学吸収液であり、圧縮工程を含む分離・回収エネルギー消費量として、開発目標の1.2GJ/t-CO₂以下を達成する見通しを得ている。

3. 高圧ガスからCO₂とH₂を分離する高分子系膜の開発

日本政府が提唱する「クールアース50」の革新的技術のひとつに「ゼロ・エミッション石炭火力発電」がある（integrated coal gasification combined cycle with CO₂ capture & storage, IGCC-CCS）。石炭をガス化した後に水性ガスシフト反応でCO₂とH₂を含む混合ガスを製造し、CO₂を回収・貯留して、H₂をクリーンな燃料として用いる（図3）。この圧力を有する混合ガスから、1,500円/t-CO₂以下のコストでCO₂を回収できる新規な分子ゲート膜を開発中である。

分子ゲート膜は、CO₂とH₂を効率良く分離することが可能である。図4に分子ゲート膜の概念を示す。ここで、膜中のCO₂が分子サイズの小さなH₂の透過を阻害することで、従来の膜では分離が難しかったCO₂とH₂を効率良く分離できる。

RITEでは、デンドリマーを用いる新規な高分子系材料が優れたCO₂とH₂の分離性能を有することを見出し、このデンドリマーと架橋型高分子材料の分離機能層を有する複合膜の開発を行っており、優れたCO₂透過速度とCO₂/H₂選択性を有する複合膜の開発に成功している（図5）。

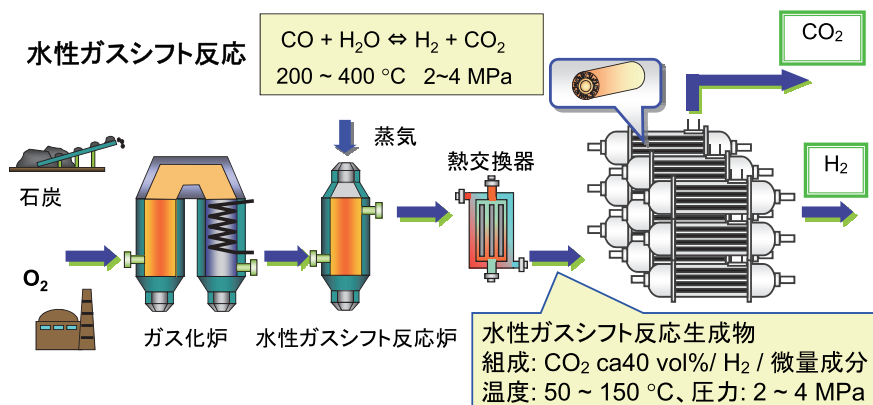


図3 分離膜を用いた石炭ガス化複合発電(IGCC)からのCO₂分離回収

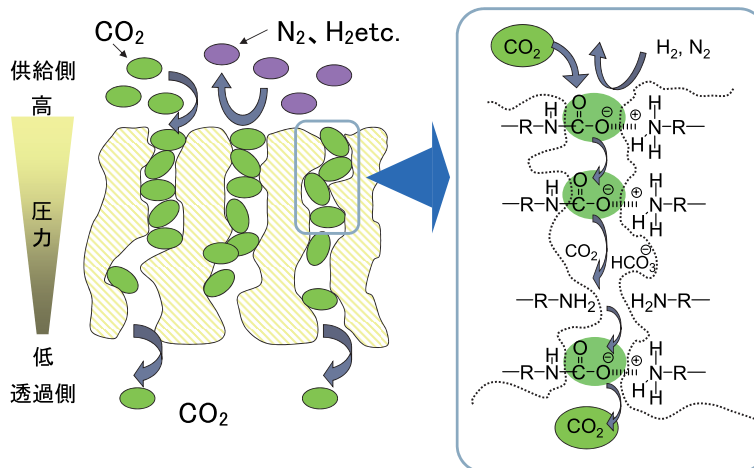


図4 分子ゲート膜の概念図

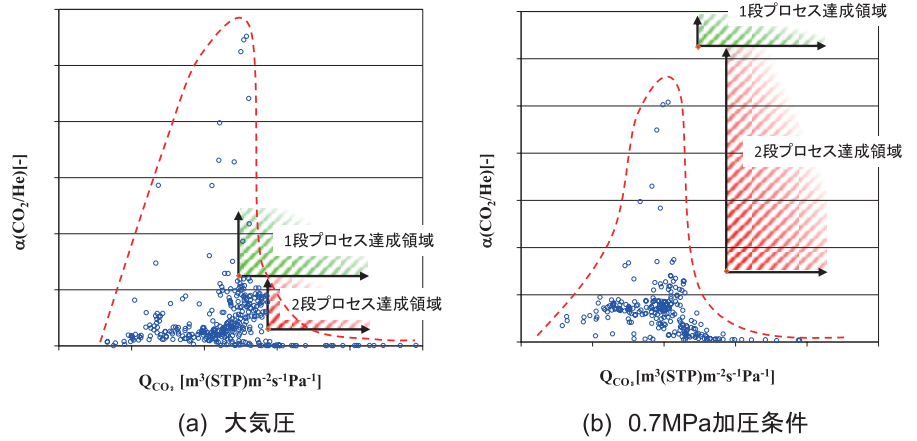


図5 PVA系分子ゲート膜の分離性能 (Q_{CO_2} : CO₂透過速度、 α : 選択性)

この成果を元に、株式会社クラレ、日東電工株式会社の分離膜メーカー2社及び新日鉄住金エンジニアリング株式会社と次世代型膜モジュール技術研究組合を設立し、分離膜開発、膜モジュール開発、膜分離システム開発を実施中である（図6）。その中でRITEはクラレと共同で分離膜の開発を担当しており、IGCC等の圧力ガスからのCO₂回収コストを1,500円/t-CO₂とする膜を開発中である。最近では、ポリビニルアルコール（PVA）系の膜材料の改良を進め、0.7MPaの加圧条件において、プロジェクトの目標性能を示す複合膜の開発に成功し、実用化に向けて大きな一歩を進めることができた。今後は、さらなる複合膜性能の向上、耐圧性や耐久性付与等の実用化に向けた検討を進めていく。

デンドリマー膜の開発は、炭素隔離リーダーシップフォーラム（Carbon Sequestration Leadership Forum, CSLF）*の認定プロジェクト「圧力ガスか

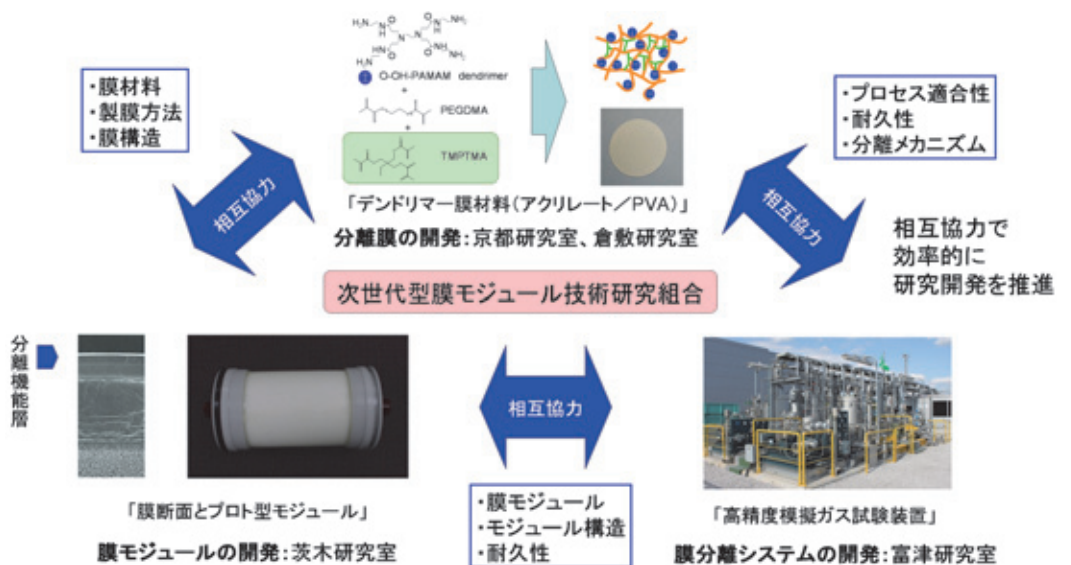


図6 民間企業との連携による膜モジュール化



らのCO₂分離」に登録され、米国エネルギー省国立エネルギー技術研究所（DOE/NETL）と共同研究を実施している。更に、ノルウェー科学技術大学ともCO₂分離膜に関する学術交流を実施しており、国際協力体制の下で研究開発を行っている。

*米国が、炭素隔離技術の開発と応用を促進するための国際協力を推進する場として提案した組織。日本を含む多数の国・地域が参加しており、CO₂の回収、地中貯留等に關する多数のプロジェクトに対して支援を行っている

4. 固体吸収材の開発

地球温暖化対策としてのCCS技術は早期の実用化が期待されており、化学吸収法の実証研究や商業規模の事業検討が行われている一方、更なる低エネルギー消費・低コスト型のCO₂分離・回収技術の開発も求められている。RITEは、これまでに蓄積した化学吸収法等のCO₂分離・回収技術をベースに、2010年度より経済産業省からの委託事業「二酸化炭素回収技術高度化事業」で、CO₂高効率回収・低エネルギー消費型の固体吸収材の開発とプロセス評価技術の開発を行っている（図7）。なお、本事業では石炭火力発電所からのCO₂分離・回収に適した、より高性能な固体吸収材（目標とする分離・回収エネルギー 1.5GJ/t-CO₂）を見出すべく研究開発に取り組んでいる。

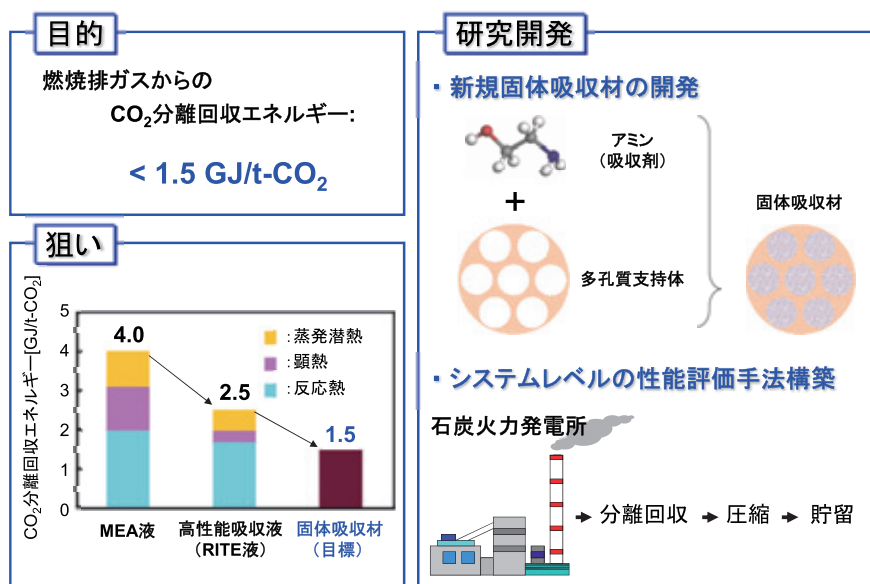
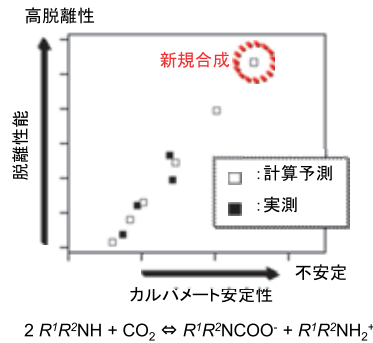


図7 二酸化炭素固体吸収材等研究開発

固体吸収材は、化学吸収剤であるアミンを多孔質支持体に担持させた固体であり、化学吸収液と類似のCO₂吸収特性を有しながら、再生工程で顕熱や蒸発潜熱に消費されるエネルギーの大幅低減が期待できる。これまで、固体吸収材の開発に実績のある米国のNETLと情報交換を行い、RITEの化学吸収液技術を発展させた新規固体吸収材の研究開発を進めてきた。そして、アミンの分子構造とCO₂脱離性能との関係性を計算により明らかにしたことで、脱離性能に優れ、高いCO₂回収容量を有するRITE独自の固体吸収材を開発することに成功した（図8）。

計算化学によるアミンとCO₂との反応解析



固体吸収材のCO₂吸収特性

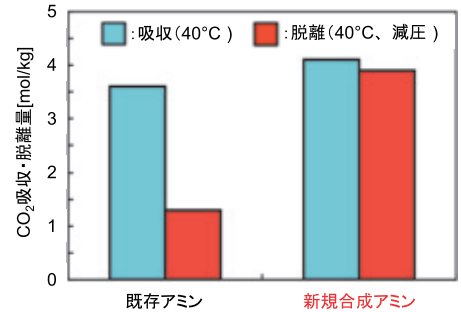


図8 計算化学を活用した高効率回収型アミンの探索

また、プロセス評価技術の開発では、アミンとCO₂の反応を考慮して、CO₂分離・回収プロセスおよびCO₂回収型の石炭火力発電システム全体を対象としたプロセスシミュレーション技術の構築を進めている（図9）。本事業で開発する固体吸収材によるCO₂分離・回収技術を石炭火力発電に適用した場合、化学吸収法と比べて発電効率の低下を約2%改善出来ると見込んでいる。現在、小型連続回収試験を行い固体吸収材のプロセス性能を評価するとともに、発電システムレベルでのプロセスシミュレーションによりCO₂分離・回収技術が発電効率に与える影響を解析し、CO₂高効率回収・低エネルギー消費型のCO₂分離・回収技術の実現可能性を検証中である。

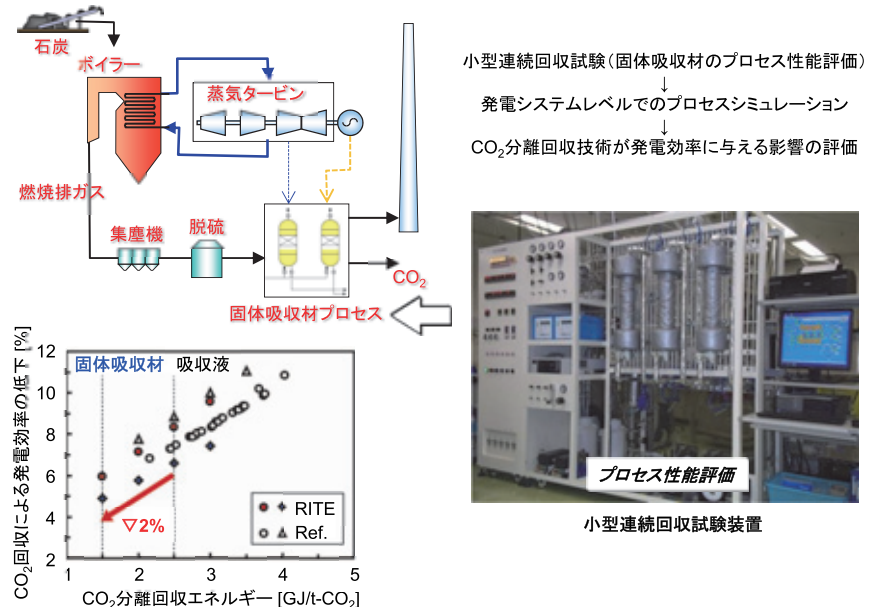


図9 CO₂回収型発電システムのプロセス設計



5. 水素エネルギー社会を支える無機膜技術開発

当グループでは、これまで、放出されるCO₂を回収・貯留するCCSのためのCO₂分離・回収技術の研究開発を行ってきた。今後は、CO₂排出そのものを削減する技術内容にも取り組んでいく。具体的には、自然エネルギーやバイオマス等の再生可能エネルギー由来のH₂を、CO₂を排出しないエネルギーとして使用するプロセスの構築を目指す。その中で、必要となるH₂の分離精製のために、無機系H₂分離膜開発に取り組む。

2013年度に開始された文部科学省プロジェクト中で、RITEは広島大学、山口大学、宇都宮大学、工学院大学、産総研と共同で、エネルギーキャリアとしての化学系水素貯蔵輸送物質（メチルシクロヘキサン、アンモニア）からの水素の回収・分離精製用の水素分離膜として、CVDシリカ膜などの多孔質無機膜、パラジウム合金膜の開発を実施する。また、多孔質無機膜の細孔径分布の評価技術の検討を実施する。

また、2013年度に開始された経済産業省プロジェクト中で、RITEは千代田化工建設株式会社と共同で、メチルシクロヘキサンをキャリアとする水素輸送システムを一般に普及させるため、現行の水素発生システムをコンパクト化し、低温での運転を可能とする革新的脱水素プロセス技術としてメンブレンリアクターの実用化に向けた研究開発を実施する。CVDシリカ膜の長尺化、メンブレンリアクターの技術課題の明確化に関する検討を実施する。

また、製鉄所プロセスガスからのCO₂分離・回収を目的とした環境調和型製鉄プロセス技術開発プロジェクトStep2（COURSE50 Step2）中では、高炉ガス（BFG）の有効活用を目的として、CVDシリカ膜を用いたメンブレンリアクター（シフト反応、H₂分離）によるBFGからのH₂製造に関する研究開発を行う予定である。